



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 1 304 210 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**23.04.2003 Patentblatt 2003/17**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **B29C 67/24, B29C 33/60,  
C08K 5/11**

(21) Anmeldenummer: **02021519.0**

(22) Anmeldetag: **26.09.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

- **Gertzen, Bärbel**  
46446 Emmerich (DE)
- **Esser, Andrea**  
46485 Wesel (DE)
- **Haubennestel, Karlheinz**  
46487 Wesel (DE)

(30) Priorität: **19.10.2001 DE 10152716**

(74) Vertreter: **Leifert & Steffan  
Patentanwälte,  
Burgplatz 21-22  
40213 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Pritschins, Wolfgang, Dr.**  
**46487 Wesel (DE)**

### (54) Prozesshilfsmittel für die Verarbeitung von Kunststoffmassen

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Prozesshilfsmittel für die Verarbeitung von Kunststoffmassen auf der Basis von Carbonsäureestern, wobei die Prozesshilfsmittel aus Partialestern bestehen oder diese enthalten, die mindestens 18 C-Atome enthalten, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 300 bis 10000 aufweisen und durch die Umsetzung von gesättigten oder ungesättigten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polycarbonsäuren oder deren Anhydriden mit gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen

und/oder aromatischen, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltenden Monoalkoholen und/oder Monoepoxiden herstellbar sind, wobei mindestens 10% und maximal 90% der Carboxylgruppen der Polycarbonsäuren umgesetzt sind und die Polycarbonsäuren oder deren Anhydride 8 bis 100 C-Atome enthalten. Die Erfindung betrifft des Weiteren die Verwendung derartiger Prozesshilfsmittel in Kunststoffmassen, sowie Kunststoffmassen, die diese Prozesshilfsmittel enthalten.

**Beschreibung**

[0001] Gegenstand dieser Erfindung sind Prozesshilfsmittel für die Verarbeitung von Kunststoffmassen auf der Basis von Carbonsäureestern zur Verbesserung der Oberflächengüte, wie Glätte und Glanz, der Überlackierbarkeit und der Homogenität von pigmentierten und / oder gefüllten Kunststoffmassen. Neben diesen Eigenschaften wirken die erfindungsgemäßen Prozesshilfsmittel stabilisierend auf Mischungen unverträglicher Polymere und verbessern die Fließeigenschaften dieser Kunststoffmassen.

[0002] Prozesshilfsmittel (Verarbeitungshilfsmittel) sind, obwohl sie nur in relativ geringen Mengen benötigt werden, wichtige Zusatzstoffe, ohne die manche Kunststoffe nur schwierig verarbeitbar und gewisse Verformungsprozesse überhaupt nicht durchführbar wären. Sie werden für die meisten thermoplastischen Kunststoffe und Duroplaste (härtbare Formmassen) verwendet und spielen eine entscheidende Rolle, um Ausstoßleistungen von Produktionsmaschinen zu steigern, Fertigerzeugnisse in ihrer Qualität zu verbessern und neue Verarbeitungstechnologien zu ermöglichen.

[0003] Prozesshilfsmittel werden eingesetzt zur Verbesserung des Fliessverhaltens und der Fließfähigkeit der Kunststoffe, zur Verbesserung der Homogenität und Stabilität von gefüllten und ungefüllten Kunststoffmischungen und Kunststoffschmelzen, zur Verbesserung der Oberflächengüte und zur Verringerung der Adhäsion der Schmelzen oder Mischungen an Maschinenteilen und daraus resultierend verbesserten Formtrenneigenschaften.

[0004] Generell lassen sich im Zusammenwirken mit Kunststoffen folgende Forderungen für Prozesshilfsmittel aufstellen:

- Die physikalischen Grundeigenschaften der Polymeren dürfen nicht beeinträchtigt werden. Andererseits sollen die anwendungstechnischen Eigenschaften der Fertigteile im gewünschten Sinn beeinflusst werden. Zu diesen Eigenschaften zählen z.B. Oberflächenglätte, Glanz, Transparenz, Bedruckbarkeit, Verschweißbarkeit, Klebrigkeit, sowie Gleit- und Blockverhalten.
- Die Haftung der Kunststoffmassen und -schmelzen an Maschinenteilen und Werkzeugteilen und die daraus resultierende Zersetzung des Polymeren dürfen auf keinen Fall stärker werden. Antiadhäsive Eigenschaften sind für Prozesshilfsmittel wünschenswert.
- Das rheologische Verhalten der Kunststoffe - vom Pulvereinzug bis zur Schmelze, - und des Kunststoff-Compounds sollte sich optimal einstellen lassen, um homogene, plastifizierte Kunststoffschmelzen und / oder homogene Kunststoff-Compounds zu erhalten.

[0004] Eine Übersicht über Prozesshilfsmittel und deren Verwendungsmöglichkeiten finden sich beispielsweise in:

Hans Batzer, "Polymere Werkstoffe, Band II - Technologie 1, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1984-Seite 328 ff", sowie in  
Gächter / Müller, "Kunststoff-Additive, 3.Ausgabe, Carl Hanser-Verlag, 1989, Seite 441-502".

Tabelle1 :

Prozesshilfsmittel und deren Anwendungen:	
Verbindungsklasse	Anwendungen
Kohlenwasserstoffe z.B. Paraffinöl - Polyethylenwachse	Gleit-Trennmittel für Hart- und Weich- PVC, PS, PA und UP 0,1 - 1,0% z.B.: höherer Oberflächenglanz z.B. in PE Einsatzmenge bis 5%
Alkohole z.B. Palmityl-, Stearyl-, Talgfettalkohol	Extrusion, Spritzguss, Kalander - von Hart-und Weich- PVC (Menge: 0,5-1,0%) Verbesserung von Fließfähigkeit, innere Gleitwirkung, gut verträglich, Transparenz
Ketone z.B. Stearon	PO-Schlauchfolien als Slipmittel, verringerte Haftung der Folien an Maschinenrollen
Carbonsäuren z.B. Stearinsäuren, oxidierte Polyethylen-Wachse	Verarbeitung von Hart- und Weich- PVC, PS, CA, MF, und Kautschuk-Compounds

**EP 1 304 210 A1**

Tabelle1 : (fortgesetzt)

Prozesshilfsmittel und deren Anwendungen:		
	Verbindungsklasse	Anwendungen
5	Metallsalze der Carbonsäuren z.B. Ca-,Zn-stearate	Verarbeitung von Weich-PVC, PO, PS, ABS, PF und MF. Je nach Typ unterschiedliche Gleitwirkung, Beeinflussung Aufschmelz-verhalten von PVC, oft Verwendung als Co-stabilisatoren
10	Carbonsäureamide z.B. Fettsäuremonoamide, Fettsäurediamide	Slipmittel; Antiblockmittel für PO Gleitmittel, Slipmittel bei PVC, PS, PO-Verarbeitung
15	Carbonsäureester z.B. Fettsäureester, Ester von Polycarbonsäuren	Gleitmittel für Hart- und Weich-PVC, PS, PA und MF, Processing aid für Extrusion, Kalandrierung, Blas- und Vakuumformung von PVC

[0005] Die in der Tabelle verwendeten Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

PVC =	Polyvinylchlorid
PS =	Polystyrol
CA =	Celluloseacetat
MF =	Melamin/Formaldehyd-Harz
PO =	Polyolefin
ABS =	Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymer
PF =	Phenol/Formaldehyd-Harz
PA =	Polyamid
UP =	ungesättigtes Polyesterharz
PE =	Polyethylen

[0006] Trotz der Vielzahl der beschriebenen Prozesshilfsmittel kommt es immer wieder zu Problemen bei der Anwendung dieser Stoffe in den verschiedenen Kunststoffmassen. Generell ist bekannt, dass manche Prozesshilfsmittel bei Raumtemperatur an die Oberfläche gefertigter Teile wandern und somit deren Aussehen beeinträchtigen oder auch durch ihre Flüchtigkeit zu unerwünschten Emissionen führen. So kann sich z.B. Stearinäure auf der Oberfläche von Weich-PVC als unerwünschter weißer Belag abscheiden (Ausblühen, blooming-out).

[0007] Auch raffinierte Kohlenwasserstoffe, die bei der Herstellung von schlagzähem PVC als Gleitmittel verwendet werden, scheiden sich bei Raumtemperatur auf der Oberfläche ab und verleihen dem Kunststoff ein fettiges und trübes Aussehen.

Bei der Verwendung von Metallsalzen, wie z.B. Zinkstearat, besonders in hitzhärtbaren Kunststoffmassen, kommt es zu Problemen, da die Fertigteile zu Emissionen dieser Metallsalze neigen. Weiterhin führen diese Metallsalze zu Haftungsproblemen bei der Überlackierung der Fertigteile. Diese Haftungsprobleme machen zusätzliche Maßnahmen, wie z.B. eine Alkalibehandlung (power wash), erforderlich, um eine verbesserte Lackierbarkeit des Fertigteiles zu erreichen. Dieses ist ein zusätzlicher, unerwünschter Arbeitsschritt, der zudem auch ökologisch bedenklich ist. Beeinflusungen treten ebenfalls zwischen Verarbeitungshilfsmitteln und bestimmten Komponenten auf, wenn z.B. deren Löslichkeitsgrenze überschritten wird. Dies führt bei gewissen Farbstoffen, Pigmenten, Stabilisatoren und Füllstoffen zum sogenannten "plate-out". Dieses Phänomen tritt besonders bei kurzkettigen Fettsäureestern auf. Bei Anwendungen in Polyolefinthermoplasten kann es zu Wechselwirkungen mit Stabilisatoren, Lichtschutzmitteln und Antioxidantien kommen, so dass es bei der Verarbeitung in den Maschinen zu Störungen und bei den Fertigprodukten zu Stabilitätseinbußen kommen kann.

[0008] In US-PS 4 210 571 und 4 210 572 werden Haftvermittler (coupling agents) zur Behandlung von Füllstoffen für hitzhärtbare Harze auf der Basis von Carbonsäureesterderivaten von Mono-, Di- und Trihydroxyfettsäureestern, von ein oder mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen und deren Verwendung beschrieben. Diese Haftvermittler stellen eine Klebeverbindung zwischen dem Füllstoff und dem Harz her. Eine Verwendung als Prozesshilfsmittel wird nicht beschrieben.

[0009] In EP 0 22 977 B1 (DE 36 50 587 T2, US 4,622,354) ist die Herstellung einer härtbaren, phasenstabilisierten Polyesterformmasse beschrieben. Bei vielen härtbaren Formassen, wie z.B. bei Polyesterharzen ergibt sich das Problem, dass die einzelnen Bestandteile des Polyesterharzes nicht miteinander mischbar sind. Im Verarbeitungsprozess haben daher die Komponenten die Tendenz zur Phasenseparation. Durch die Verwendung von Fettsäuren mit 5 bis

28 C-Atomen wird gemäß dem obengenannten Patent die Tendenz zur Phasenseparation verringert. Nachteilig ist hier, dass die beschriebenen Fettsäuren mit dem Zusatzstoff MgO reagieren und diesen Zusatzstoff so seiner eigentlichen Verwendung (Einstellung der Endverarbeitungsviskosität) entziehen.

5 Die US-PS 4 172 059 beschreibt eine härtbare Formmasse aus einem ungesättigten Polyesterharz, oder einem endständig ungesättigten Vinylesterharz, sowie Gemische der beiden Komponenten mit einem olefinisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomer, einem Verdickungsmittel und einem Füllstoff, sowie wenigstens 0,4 Gew.-% eines viskositätsenkenden Prozesshilfsmittel. Dieses viskositätsenkende Prozesshilfsmittel besteht aus einer aliphatischen Monocarbonsäure mit wenigstens 6 C-Atomen in der Kette.

10 Nachteilig ist auch hier, dass die beschriebenen Monocarbonsäuren mit dem Zusatzstoff (MgO), wie bereits oben dargestellt, reagieren.

[0010] Resultierend aus der Problematik, dass trotz der Vielzahl der auf dem Markt befindlichen Prozesshilfsmittel sich keine Stoffe finden, die gleichermaßen die Oberflächengüte der Kunststoffmassen positiv beeinflussen, die Fließeigenschaften der Kunststoffmassen sowohl bei der Herstellung als auch bei der Verarbeitung günstig beeinflussen, als auch Parameter wie Überlackierbarkeit und Homogenität verbessern, stellte sich die Aufgabe Prozesshilfsmittel zu finden, die die oben aufgeführten Schwachpunkte nicht zeigen.

Aufgrund der gestiegenen ökologischen Anforderungen in Bezug auf eine möglichst kleine Migrations- und Emissionslast stellte sich weiterhin die Aufgabe Prozesshilfsmittel zu finden, die alle oben genannten Anforderungen erfüllen und die in der Endanwendung nicht zu Migrations- und Emissionserscheinungen (Fogging, Blooming) führen.

[0011] Überraschenderweise wurde gefunden, dass Partialester die gestellte Aufgabe erfüllen.

[0012] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Prozesshilfsmittel für die Verarbeitung von Kunststoffmassen auf der Basis von Carbonsäureestern, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie aus Partialestern bestehen oder diese enthalten, die mindestens 18 C-Atome enthalten, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 300 bis 10000 aufweisen und durch die Umsetzung von gesättigten oder ungesättigten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polycarbonsäuren oder deren Anhydriden mit gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltenden Monoalkoholen und/oder Monoepoxiden herstellbar sind, wobei mindestens 10% und maximal 90% der Carboxylgruppen der Polycarbonsäuren umgesetzt sind und die Polycarbonsäuren oder deren Anhydride 8 bis 100 C-Atome enthalten.

[0013] Vorzugsweise sind 20-70%, besonders bevorzugt 25-60% der Carboxylgruppen der Polycarbonsäuren verestert.

30 [0014] Bevorzugt sind Polycarbonsäuren, die zwei bis vier Carbonsäuregruppen enthalten.

[0015] Ganz besonders bevorzugte Polycarbonsäuren sind die durch Polymerisation von ungesättigten Fettsäuren erhältlichen Dimer- oder Trimmersäuren mit 30 bis 60 C-Atomen.

[0016] Die Partialester weisen vorzugsweise eine Säurezahl von mindestens 10 mg KOH/g auf.

[0017] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Prozesshilfsmittel bei der Verarbeitung von Kunststoffmassen.

35 [0018] Die erfindungsgemäßen Partialester können sowohl in thermoplastischen Kunststoffmassen, als auch in duroplastischen Kunststoffmassen, gemäß DIN 7724 eingesetzt werden.

[0019] Innerhalb der thermoplastischen Kunststoffmassen ist eine bevorzugte Anwendung der Partialester der Einsatz in Polyolefinen (wie z.B: Polypropylen, Polyethylen), Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, Polyamiden, Polycarbonaten, Polystyrolen, Polyethylenterephthalaten, Polyester, Poly(meth)acrylaten und deren Mischungen.

40 [0020] Ein besonders bevorzugtes Anwendungsgebiet der Partialester ist ihr Einsatz in PVC, insbesondere Weich-PVC und Pasten-PVC.

[0021] Innerhalb der duroplastischen Kunststoffmassen ist eine bevorzugte Anwendung der Partialester der Einsatz in härtbaren (Meth)-Acrylatharzen, und Mischungen davon.

45 Als (Meth)-Acrylatharze werden in diesem Zusammenhang Polymermassen bevorzugt, die beim Gießvorgang durch Polymerisation in Substanz erzeugt werden.

Dabei wird zuerst, bei der Siedetemperatur des Monomeren, bis zu einem Umsatz von 10 bis 30% Polymer vorpolymerisiert. Der dabei gewonnene Sirup (PMMA ist im Monomeren löslich) wird dann in Kammern mit beweglichen Kammerwandungen in einem Wasserbad polymerisiert (Kammerverfahren).

50 Eine weitere bevorzugte Anwendung ist der Einsatz der Partialester in Polyurethan-Systemen (PUR-Systemen). Innerhalb der verschiedenen PUR-Strukturtypen sind hier die vernetzten Polyether- und Polyester-Polyurethane gemeint.

[0022] Ein ganz besonders bevorzugtes Anwendungsgebiet der Partialester ist ihr Einsatz in ungesättigten Polyesterharzsystemen (UP). Diese sind Lösungen ungesättigter Polyester in einem Vinyl-Monomeren, meist Styrol. Ihre Aushärtung erfolgt durch vernetzende Copolymerisation des Vinylmonomeren mit den polymerisierbaren Doppelbindungen des Polyesters. Beschleunigte Harze enthalten bereits den für die Kalthärtung erforderlichen Beschleuniger.

55 Ganz besonders bevorzugte Verwendungen der Partialester in UP's, sind UP-Formassen, insbesondere SMC, BMC, DMC, TMC, LDMC.

Mit SMC bezeichnet man faserverstärkte Pressmassen in Plattenform (Sheet Moulding Compounds).

Mit BMC bezeichnet man trockene, teilweise sogar rieselfähige Granulate (Bulk Moulding Compounds).

Mit DMC bezeichnet man teigartige Pressmassen (Dough Moulding Compounds).

Mit TMC bezeichnet man verdickte Pressmassen (Thick Moulding Compounds).

Mit LDMC bezeichnet man faserverstärkte Pressemassen mit niedriger Dichte (Low Density Moulding Compounds).

5 [0023] Bei den SMC - Pressmassen können die erfindungsgemäßen Partialester sowohl in LS (Low Shrink)- und LP (Low Profile)-Systeme eingesetzt werden.

[0024] Unter LP-Systemen versteht man Compounds, die zu einer weitgehenden Kompensation der Schwindung (Schrumpf) führen. LS-Systeme erreichen hinsichtlich der Schwindungskompensation die LP-Harze nicht, sind dafür jedoch wesentlich günstiger einfärbbar.

10 [0025] Die Verarbeitung der obengenannten Kunststoffmassen kann durch Spritzen, Pressen, Blasformen (Extrusionsblasen, Spritzblasen), Extrudieren, Beschichten/Streichen, Gießen, Kalandrieren (Schmelzwalzverfahren), Imprägnieren, Pultrusieren und Schäumen, erfolgen.

[0026] Bei der Verarbeitung der obengenannten Kunststoffmassen können Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z. B. Kreide ( $\text{CaCO}_3$ ) - natürliche und synthetische, Aluminiumtrihydrat (ATH), Kaolin, Talcum, Feldspat, Metallocide, Quarzmehl, Gesteinsmehl, Wollastonit, Glimmer, Glasfasern und -kugeln; synthetische organische Stoffe (wie z.B. synthetische Fasern, Polyester, Polyamide, Aramide), Kohlenstoff-Fasern (C-Fasern); natürliche organische Stoffe (wie z.B. Holzmehl, Zellstoff), eingesetzt werden.

[0027] Die Erfindung betrifft auch Kunststoffmassen, die 0,05 bis 10 Gew.-% der erfindungsgemäßen Prozesshilfsmittel sowie gegebenenfalls zusätzlich die vorgenannten Füllstoffe und Hilfsmittel enthalten.

20 [0028] Im folgenden sollen zunächst verschiedene erfindungsgemäße thermoplastische Kunststoffmassen, nachfolgend verschiedene erfindungsgemäße duroplastische Kunststoffmassen beispielhaft vorgestellt werden.

#### Kalandermassen (Kunststoffmassen zum Kalandrieren)

25 [0029] Thermoplaste, die einen ausgeprägten plastischen Bereich mit hoher Schmelzviskosität (ca.  $10^2$  bis  $10^3$  Pa·s) besitzen, können mit Kalandern verarbeiten werden. Verfahren hierzu werden z.B. in "Polymere Werkstoffe- Band III, Technologie 2, von Hans Batzer, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Ausgabe 1984, Seite 251ff" beschrieben. Die auf diese Art hergestellten Produkte, sind z.B. Fußbodenbeläge, Folien mit unterschiedlichster Anwendung aus Hart-, Halbhart-, und Weich- PVC.

30 [0030] Um ein Festkleben der Schmelze an den Metallflächen zu verhindern, werden oft innere Gleitmittel, wie z. B. Fettalkoholester von langen Fettsäuren ( $C_{14}$ - bis  $C_{18}$ ) zugegeben. Sie verbessern den Massefluss, durch Verringerung der Reibung zwischen den PVC-Teilchen. Des Weiteren werden äußere Gleitmittel, wie z.B. Paraffine und Wachse zu gesetzt, um die Trennung der Kalandermasse von den Walzen zu erleichtern. Häufig folgen dem Kalander Druckmaschinen oder Präge-Kalander (z.B. zur Herstellung von Dekor- Polster- und Täschner-Folien aus Weich-PVC).

35 Bedingt durch diese anschließende Weiterverarbeitung ist es sinnvoll, die bisher verwendeten inneren und äußeren Gleitmittel durch den erfindungsgemäßen Partialester zu ersetzen, um somit die Vorteile der besseren Überlackierbarkeit, bzw. Bedruckbarkeit zu nutzen.

Hierzu werden bei der Mischung, bzw. Dispergierung lediglich die inneren und äußeren Gleitmittel durch das erfindungsgemäße Prozesshilfsmittel ausgetauscht.

40 **Spritzgußmassen**

[0031] Formmassen aus thermoplastischen Kunststoffen werden vorwiegend als Spritzgussmassen bezeichnet. Die Formmassen, bestehend aus polymerem Grundstoff und Zusatzstoffen, wie z.B. Füllstoffen oder Verstärkungsmitteln.

45 In Spritzgussmassen werden vielfach Polymere mit niedrigeren Molekulmassen eingesetzt als in Extrusionsmassen, sie haben daher eine günstigere Schmelzviskosität und Fließfähigkeit. Bei Verwendung von Zusatzstoffen wie z.B. Fließ- und Gleitmitteln muss man jedoch stets deren Auswirkungen im Auge behalten; eine Herabsetzung der relativen Molekulmasse des Polymeren vermindert die mechanischen Eigenschaften, Gleitmittelzusätze senken z.B. auch die Erweichungstemperatur.

50 Weitere detaillierte Erklärungen zu den Zusatzstoffen in Spritzgussmassen, deren Verarbeitung und Aufbau findet man in "Polymere Werkstoffe- Band III, Technologie 2, von Hans Batzer, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Ausgabe 1984, Seite 204-221".

Auch hier erweist es sich als sinnvoll, besonders bei der Verarbeitung von Hart-PVC, die bisher verwendeten inneren und äußeren Gleitmittel durch die erfindungsgemäßen Partialester zu ersetzen, um somit die Vorteile der besseren Überlackierbarkeit, bzw. Bedruckbarkeit zu nutzen.

55 [0032] Hierzu werden bei der Mischung, bzw. Dispergierung lediglich die inneren und äußeren Gleitmittel durch das erfindungsgemäße Prozesshilfsmittel ausgetauscht.

Ebenso zeigt sich hier eine verbesserte Oberflächenqualität, hinsichtlich Glätte und Glanz, sowie ein zusätzlicher Effekt

in der Homogenisierung bei der Einfärbung. Dieser Effekt ist besonders für die Anwendungen, bei denen nicht lackiert werden soll von Vorteil.

### **Extrusionsmassen**

5 [0033] Analog zu den Spritzgussmassen werden für Extrusionsmassen vielfach Polymere mit höheren Molekülmas-  
sen eingesetzt als für Spritzgussmassen, also solche mit einer höheren Schmelzviskosität und Fließfähigkeit. Die  
höhere Schmelzviskosität der Extrusionsmassen bewirkt ein besseres Stehvermögen nach dem Austritt aus der Düse  
bis zum Kalibrierwerkzeug. Die höhere relative Molekülmasse und damit höhere Schmelzviskosität ist außerdem mit  
besseren mechanischen Werten verbunden, jedoch mit schwierigerer Verarbeitung im Spritzguss. Eine detaillierte  
Beschreibung findet man in "Polymere Werkstoffe- Band III, Technologie 2, von Hans Batzer, Georg Thieme Verlag,  
Stuttgart, Ausgabe 1984, Seite244ff".

10 Auch hier erweist es sich als sinnvoll, besonders bei der Verarbeitung von PVC-Profilen und -Außenanwendungen,  
die bisher verwendeten inneren und äußeren Gleitmittel durch den erfindungsgemäß Partialester zu ersetzen, um  
somit die Vorteile der besseren Überlackierbarkeit, bzw. Bedruckbarkeit zu nutzen.  
Hierzu werden bei der Mischung, bzw. Dispergierung lediglich die inneren und äußeren Gleitmittel durch das erfin-  
dungsgemäß Prozesshilfsmittel ausgetauscht. Ebenso zeigt sich hier eine verbesserte Oberflächenqualität, hinsicht-  
lich Glätte und Glanz, sowie ein zusätzlich Effekt in der Homogenisierung bei der Einfärbung.

15 Dieser Effekt ist besonders für die Anwendungen, bei denen nicht lackiert werden soll von Vorteil.

20 [0034] Als Beispiele seien Fensterprofile genannt, die folgendermaßen aufgebaut sind: PVC, die Schlagfestigkeit  
erhöhende Zusätze, Stabilisatoren, Phosphit, epoxidiertes Sojaöl, 12-Hydroxystearinsäure, Stearylstearat, Antioxi-  
dans, Titandioxid, Füllstoffe (wie z.B. CaCO<sub>3</sub>).

### **Beschichtungsmassen**

25 [0035] Nach DIN 8580 versteht man unter Beschichten ein Fertigungsverfahren zum Aufbringen einer fest haftenden  
Schicht aus formlosem Stoff auf ein Werkstück oder eine Trägerbahn.

30 Als Beschichtungsmassen dienen meist Thermoplaste oder - in geringem Maße - Elastomere. Die größte Bedeutung  
unter den Thermoplasten haben die PVC-Pasten.

35 Bei den PVC-Pasten unterscheidet man die am meisten eingesetzten Plastisole und die Organosole, letztere sind hier  
nicht relevant.

40 Die Beschichtungsmassen werden durch Einröhren von pulverförmigen PVC-Pastentypen (meist auf Emulsion-, ge-  
legentlich auch auf Suspension-PVC-Basis) und Additiven (Stabilisatoren), Pigmenten und Füllstoffen in Weichmacher  
hergestellt. Die erfolgt durch Mischen oder Dispergieren in entsprechenden Aggregaten.

45 Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung findet sich in "Polymere Werkstoffe-Band III, Technologie 2, von Hans  
Batzer, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Ausgabe 1984, Seite254ff"

50 Die auf diese Weise hergestellten Fußbodenbeläge und Kunstlederbeschichtungen werden oftmals durch weitere  
Oberflächenbehandlung, wie z.B. Prägung von bestimmtem Design, mit Hilfe von Prägewälzen und/oder auch Über-  
lackierung im Flachdruck- oder Tiefdruckverfahren weiterverarbeitet.

55 Bedingt durch diese anschließende Weiterverarbeitung ist es sinnvoll, die bisher verwendeten inneren und äußeren  
Gleitmittel durch den erfindungsgemäß Partialester zu ersetzen, um somit die Vorteile der besseren Überlackier-  
barkeit, bzw. Bedruckbarkeit zu nutzen.

Hierzu werden bei der Mischung, bzw. Dispergierung lediglich die inneren und äußeren Gleitmittel durch das erfin-  
dungsgemäß Prozesshilfsmittel ausgetauscht.

60 Ebenso zeigt sich hier eine verbesserte Oberflächenqualität, hinsichtlich Glätte und Glanz, sowie ein zusätzlicher Effekt  
in der Homogenisierung bei der Einfärbung mit Pigmenten. Dieser Effekt ist besonders für die Anwendungen bei denen  
nicht lackiert werden soll von Vorteil.

65 Bei der Verwendung von Prägapapieren (z.B. Lederimitationen), beim Transferverfahren, erweist es sich als vorteilhaft  
den erfindungsgemäß Partialester zu verwenden, da sich der Verwendungszyklus dieser meist sehr teuren Prä-  
papiere deutlich erhöht.

[0036] Verschiedene erfindungsgemäß und Vergleichsformulierung aus dem Bereich der Weich-PVC-Plastisolfor-  
mulierungen sind im Abschnitt "Beispiele" unter dem Punkt "Verwendungsbeispiele - Verwendungsbeispiel 1" aufge-  
führt

### **Duroplaste (Pressmassen)**

[0037] Pressmassen enthalten im allgemeinen folgende Substanzen:

Reaktive Harze, Härter, evtl. Beschleuniger (diese Mischung wird oft auch als Bindermittelmatrix bezeichnet)  
Füllstoffe und oder Verstärkungsstoffe, Gleit- und Trennmittel, Pigmente und/oder  
Farbstoffe, sonstige Zusätze, z.B. Stabilisatoren, Flexibilisatoren, Härtungsverzögerer und nicht reaktive Harze.

5 [0038] Als Füllstoffe dienen hauptsächlich, Kreide ( $\text{CaCO}_3$ ), ATH, Quarzmehl, Gesteinsmehl, Wollastonit, Glimmer, als Verstärkungsstoffe, Glasfasern; synthetische organische Stoffe (wie z.B. synthetische Fasern, Polyester, Polyamide, Aramide), Kohlenstoff-Fasern (C-Fasern); natürliche organische Stoffe (wie z.B. Holzmehl und Zellstoff). Die Verarbeitung solcher Pressmassen ist in, "Polymere Werkstoffe- Band III, Technologie 2, von Hans Batzer, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Ausgabe 1984, Seite 224ff" detailliert erfasst.

10 [0039] Als Beispiel seien UP-Formmassen genannt, insbesondere faserverstärkte Pressmassen, wie sie detailliert beschrieben werden in "Polymere Werkstoffe- Band III, Technologie 2, von Hans Batzer, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Ausgabe 1984, Seite 235ff". Diese faserverstärkten Pressmassen in Plattenform (auch als Sheet Molding Compounds SMC bezeichnet) unterteilen sich nochmals in die Gruppen LS (Low Shrink) und LP (Low Profile). Unter LP-Systemen versteht man Compounds, die zu einer weitgehenden Kompensation der Schwindung (Schrumpf) führen. Die LS-Systeme, die hinsichtlich der Schwindungskompensation die LP-Harze nicht erreichen, sind dafür jedoch wesentlich besser einfärbbar. Wenn SMC-Formteile nachträglich lackiert werden sollen, wie z.B. bei Karosserieteilen, zieht man LP-Systeme vor. Auch hier erweist es sich als sinnvoll, bedingt durch die anschließende Weiterverarbeitung, die bisher verwendeten inneren und äußeren Gleitmittel durch den erfindungsgemäßen Partialester zu ersetzen, um somit die Vorteile der besseren Überlackierbarkeit bzw. Bedruckbarkeit zu nutzen.

15 Hierzu werden bei der Mischung, bzw. Dispergierung lediglich die inneren und äußeren Gleitmittel durch das erfindungsgemäße Prozesshilfsmittel ausgetauscht. Es zeigt sich außerdem eine bessere Stabilisierung der Compounds, ohne dass der den LS- und LP-Komponenten zugeschriebene Schwindungseffekt benachteiligt wird. Ebenso zeigt sich hier eine verbesserte Oberflächenqualität, hinsichtlich Glätte und Glanz, sowie ein zusätzlich Effekt in der Homogenisierung bei der Einfärbung.

20 25 Dieser Effekt ist besonders für die Anwendungen bei denen nicht lackiert werden soll von Vorteil.

[0040] Verschiedene erfindungsgemäße und Vergleichsformulierungen aus dem Bereich der Duroplaste und SMC-Fertigung sind im Abschnitt "Beispiele" unter der Rubrik "Verwendungsbeispiele - Verwendungsbeispiel 2 und Verwendungsbeispiel 3" aufgeführt.

30 [0041] Im folgenden Abschnitt "Beispiele" wird zur Verdeutlichung der Erfindung die Herstellung verschiedener erfindungsgemäßer und nicht-erfindungsgemäßer Trennmittel, sowie deren anwendungstechnische Eignung gezeigt.

### Beispiele

#### Herstellungsbeispiele

35 Allgemeine Herstellvorschrift zu den in der folgenden Tabelle aufgeführten Herstellungsbeispielen

40 [0042] Die Komponenten 1 und 2 werden im angegebenen Verhältnis in ein geeignetes Reaktionsgefäß eingewogen und unter  $\text{N}_2$ -Gas und Röhren auf ca. 80°C erwärmt. Die Komponente 3 wird dazugegeben und die Mischung anschließend unter  $\text{N}_2$ -Gas auf die angegebene Temperatur aufgeheizt. Entstehendes Reaktionswasser wird gegebenenfalls über einen Wasserabscheider abgeschieden. Der Fortschritt der Reaktion wird über die Bestimmung der Säurezahl kontrolliert. Es wird so lange bei der angegebenen Temperatur geführt, bis die angegebene Säurezahl erreicht ist. Anschließend wird abgekühlt und abgefüllt.

45 [0043] Unter anderem werden folgende Substanzen eingesetzt:

- Pripol 1022 ist eine C36-Dimersäure von Unichema
- Pripol 1009 ist eine hydrierte C36-Dimersäure von Unichema
- Pripol 1040 ist eine C54-Trimersäure von Unichema
- 50 • Bei dem MSA/ Fettsäure-Addukt aus Beispiel 17 handelt es sich um ein Addukt von 1 mol Maleinsäureanhydrid an eine konjugierte ungesättigte C18-Fettsäuremischung
- MPEG 350 ist ein Methoxypolyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 350 g/mol
- MPEG 500 ist ein Methoxypolyethyenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 g/mol
- MPEG 750 ist ein Methoxypolyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 750 g/mol
- Polyglykol B11/50 ist ein Butanol-gestarteter EO/PO Polyether (EO:PO = 1:1) mit einem mittleren Molekulargewicht von 1020 g/mol
- 55 • Lutensol ON 50 ist ein Oxoalkohol-gestarteter EO-Polyether mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 g/mol

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Beispiel	Komponente 1	Gewichts-Anteil K1	umgesetzte Säuregruppen in %	Herstellungsbeispiele		Komponente 2 Gewichts-Anteil K2	Komponente 3	Gewichts-Anteil K3	Reaktions-temperatur [mg KOH/g]
1	Pripol 1022	89,4	45	Butanol	10,1	p-Toluolsulfonsäure	0,5	190	94
2	Pripol 1022	72,3	40	Oleyalkohol	26,7	Dodecylbenzolsulfonsäure	1	150	85
3	Pripol 1022	74,7	35	Starylalkohol	24,3	Dodecylbenzolsulfonsäure	1	150	94
4	Pripol 1022	72,7	30	MPEG 350	26,3	Dodecylbenzolsulfonsäure	1	180	89
5	Pripol 1022	82,5	15	Lutensol ON50	17	p-Toluolsulfonsäure	0,5	180	136
6	Pripol 1022	91,4	20	2-Ethylhexanol	8,1	p-Toluolsulfonsäure	0,5	140	142
7	Pripol 1022	81	50	2-Ethylhexanol	18,5	p-Toluolsulfonsäure	0,5	140	78
8	Pripol 1022	73,3	80	2-Ethylhexanol	26,2	p-Toluolsulfonsäure	0,5	140	28
9*	Pripol 1022	68,7	100	2-Ethylhexanol	30,8	p-Toluolsulfonsäure	0,5	140	0
10	Pripol 1009	84,8	50	Hexenol	14,7	p-Toluolsulfonsäure	0,5	140	83
11	Pripol 1009	47,8	30	Polyglykol B11/50	51,2	Tetraisopropylorthotitanat	1	180	66
12	Pripol 1040	74,9	25	Lutensol ON 50	24,4	p-Toluolsulfonsäure	0,7	180	104
13	Tetrapropenyl-bemsteinsäure-anhydrid	49,9	50	Oleyalkohol	49,9	p-Toluolsulfonsäure	0,2	120	105
14	Pripol 1009	73,8	20	MPEG 500	25,7	p-Toluolsulfonsäure	0,5	180	116
15	Pripol 1040	62,3	90	Isotridecylalkohol	37,2	p-Toluolsulfonsäure	0,5	170	12
16	Pripol 1040	79,8	10	MPEG 750	19,5	p-Toluolsulfonsäure	0,7	180	133
17	MSA/Fettsäure-Addukt	52,8	50	Oleyalkohol	46,2	Dodecylbenzolsulfonsäure	1	170	97
18	Phthalsäure	54,9	25	Starylalkohol	44,6	Kaliumcarbonat	0,5	160	280
19	Trimellitsäureanhydrid	44	30	Oleyalkohol	55,3	Kaliumcarbonat	0,7	150	272
20	Pripol 1022	75,4	50	Ethyhexyglycidether	24,1	p-Toluolsulfonsäure	0,5	160	73

\*: nicht erfundungsgemäßes Vergleichsbeispiel

VERWENDUNGSBEISPIELEVerwendungsbeispiel 1

5 [0044] Die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Plastisol-Zusammensetzungen wurden hergestellt, indem die Bestandteile in üblicher Weise in einem Mischer homogenisiert wurden.

**WEICH-PVC PLASTISOLFORMULIERUNG**

10 (Mengenangaben in Gewichts-Teilen)

[0045]

	<b>Verwendungsbeispiel</b>	<b>1a*</b>	<b>1b*</b>	<b>1c</b>	<b>1d*</b>
15	DINP (Diisodecylphthalat)	275	275	275	275
20	Butylzinnmercaptid, (Tinstab BTS 61 von Akzo Nobel)	2,5	2,5	2,5	2,5
25	Stabilisatorzubereitung auf Calcium/ Zinkcarboxylat Basis (Lankromark LZC 184 von Akzo Nobel)	5	5	5	5
30	TiO <sub>2</sub> , Rutil Typ, (Kronos 2300 von Kronos )	100	100	100	100
35	Calciumcarbonat (Calcilit 8G von Alpha Calcit)	285	285	285	285
40	Alkylphenoletoxylat (Lankroplast V2023 von Akzo Nobel)	7,5	7,5	7,5	7,5
45	Isoparaffin Fraktion, Kp 186-204°C (Isopar J von ExxonMobil)	50	50	50	50
	Mikrosuspensions-PVC, K-Wert 71  (Evipol MP 7151 der European Vinyl Corp.)	500	500	500	500

(fortgesetzt)

<b>Verwendungsbeispiel</b>	<b>1a*</b>	<b>1b*</b>	<b>1c</b>	<b>1d*</b>
C36-Dimersäure * (Pripol 1022 von Unichema)		5		

\*: nicht erfindungsgemäß

Da die Benetzbartheit und Haftung bei Überlackierung im wesentlichen von der Polarität des Untergrundes abhängen, wurde die Oberflächenspannung der Formulierungen 1a-1d bestimmt.

1) : Zur Messung der Oberflächenspannung wurden die Plastisole in einem Mathis-Ofen mit 200µm Nassschichtdicke, 2 Minuten bei 200°C ausgeliert. Dabei zeigte die mit der unveresterten Dimersäure hergestellte nicht erfindungsgemäße Formulierung 1b im Gegensatz zu den anderen Proben eine starke Vergilbung aufgrund des hohen Carboxylgruppengehaltes. Die Oberflächenspannung wurde mit einem Krüss Oberflächenspannungsmessgerät G2 gemessen. Hierzu wurden Wasser, Glycerin, Ethylenglykol, 1-Oktanol sowie n-Dodekan als Referenz / Prüfflüssigkeiten verwendet. Die mit Abstand höchste Oberflächenspannung und damit beste Überlackierbarkeit wurde bei der erfindungsgemäßen Formulierung 1c gefunden. Im Gegensatz dazu zeigten die Vergleichsformulierungen 1b und 1c mit unveresterter, beziehungsweise vollveresterter Dicarbonsäure keine, beziehungsweise nur eine geringfügige Erhöhung der Oberflächenspannung

2) : Zur Prüfung der Entformbarkeit wurden die Plastisole mit einer Nassschichtdicke von 1000 µm auf ein Gradientenofenblech aufgezogen. Hierin wurde ein Shuller SH60/12 Glasvlies eingelegt. Das Vlies wurde mit einer Gummwalze eingedrückt. Anschließend wurden die Bleche in einem Gradientenofen mit einem Temperaturgradienten von 180 bis 220°C und einer Einbrennzeit von 2 Minuten eingearbeitet. Unmittelbar nach dem Einbrennen wurde das Glasvlies vom Blech abgezogen und die anhaftende Rest — PVC-Menge beurteilt.

<b>Herstellungsbeispiel 7</b>			<b>5</b>	
<b>Herstellungsbeispiel 9*</b>				<b>5</b>
<b>Ergebnisse:</b>				
Oberflächenspannung 1) [mN/m]	44,5	46,0	52,1	44,5
Entformbarkeit 2)	sehr schlecht	gut	sehr gut	sehr schlecht
Vergilbung	keine	stark	gering	keine

\*: nicht erfindungsgemäß

Da die Benetzbartheit und Haftung bei Überlackierung im wesentlichen von der Polarität des Untergrundes abhängen, wurde die Oberflächenspannung der Formulierungen 1a-1d bestimmt.

1) : Zur Messung der Oberflächenspannung wurden die Plastisole in einem Mathis-Ofen mit 200µm Nassschichtdicke, 2 Minuten bei 200°C ausgeliert. Dabei zeigte die mit der unveresterten Dimersäure hergestellte nicht erfindungsgemäße Formulierung 1b im Gegensatz zu den anderen Proben eine starke Vergilbung aufgrund des hohen Carboxylgruppengehaltes. Die Oberflächenspannung wurde mit einem Krüss Oberflächenspannungsmessgerät G2 gemessen. Hierzu wurden Wasser, Glycerin, Ethylenglykol, 1-Oktanol sowie n-Dodekan als Referenz / Prüfflüssigkeiten verwendet. Die mit Abstand höchste Oberflächenspannung und damit beste Überlackierbarkeit wurde bei der erfindungsgemäßen Formulierung 1c gefunden. Im Gegensatz dazu zeigten die Vergleichsformulierungen 1b und 1c mit unveresterter, beziehungsweise vollveresterter Dicarbonsäure keine, beziehungsweise nur eine geringfügige Erhöhung der Oberflächenspannung

2) : Zur Prüfung der Entformbarkeit wurden die Plastisole mit einer Nassschichtdicke von 1000 µm auf ein Gradientenofenblech aufgezogen. Hierin wurde ein Shuller SH60/12 Glasvlies eingelegt. Das Vlies wurde mit einer Gummwalze eingedrückt. Anschließend wurden die Bleche in einem Gradientenofen mit einem Temperaturgradienten von 180 bis 220°C und einer Einbrennzeit von 2 Minuten eingearbeitet. Unmittelbar nach dem Einbrennen wurde das Glasvlies vom Blech abgezogen und die anhaftende Rest — PVC-Menge beurteilt.

#### **Verwendungsbeispiel 2**

#### **DUROPLASTE / HÄRTBARE PRESSMASSEN - SMC-FERTIGUNG**

**[0046]** Die in der nachstehenden Tabelle angegebenen SMC-Formulierungen wurden hergestellt, indem zuerst alle flüssigen Bestandteile mittels einer Dissolvers homogenisiert und anschließend alle Feststoffe untergemischt wurden.

#### **TESTREZEPTUR ELEKTROGRAU - RAL 7032**

**50 [0047]**

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

<b>Verwendungsbeispiel</b>	<b>2a*</b>	<b>2b*</b>	<b>2c</b>	<b>2d*</b>	<b>2e*</b>	<b>2f*</b>	<b>2g</b>	<b>2h*</b>
Harz 1 Palapreg P17-02 Standardglykol-Phthaläsure- Harz (35%ig in Styrol)	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00
Harz 2 Palapreg H 814-01 Polystyrol (33%ig in Styrol)	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
Pigmentpaste in monomerfreiem Polyesterharz, Brohl Chemie, Elektrograu RAL 7032 - 65 L (a.V.)	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
tert-Butylperoxy benzoat Härter (Trigonox C von Akzo)	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
2,6-Di-tert-butyl/4-methylphenol Inhibitor (Ionol CP)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Füllstoff 1 Kreide( Millicarb OG)	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
Füllstoff 2 Al(OH) <sub>3</sub> (Martinal ON 921)	120,00	120,00	120,00	120,00	120,00	120,00	120,00	120,00
PE Pulver	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Coathylene HA 1681								
Luvatol MK 35 NV (35%iges MgO in monomerfreiem UP Harz	2,00	2,00	2,00	2,00	2,70	2,70	2,70	2,70
Zn-stearat*	4,00				4,00			
C36-Dimersäure (Pripol 1022 von Unichema)*	3,00					3,00		
Herstellungsbeispiel 7			3,00				3,00	
Herstellungsbeispiel 9*				3,00				3,00
<u>Ergebnisse Eindickverhalten:</u>								
Viskosität [Pa.s] nach								
3 Tage Lagerung	120.000	70.000	110.000	120.000	150.000	75.000	150.000	150.000
5 Tage Lagerung	150.000	80.000	140.000	150.000	>160.000	100.000	>160.000	>160.000
8 Tage Lagerung	>160.000	90.000	>160.000	>160.000	105.000	>160.000	>160.000	>160.000

\*: nicht erfundengsgemäß Vergleichsbeispiele

# EP 1 304 210 A1

**[0048]** Zur Prüfung des Eindickverhaltens wurde bei den nach der vorstehenden Tabelle hergestellten Compounds nach Lagerung bei 20°C die Viskosität mit einem Brookfield Viskosimeter gemessen ( DVII, Spindel TF bei 0,5 UPM). Die Proben 2a, 2c und 2d zeigten ein im Rahmen der üblichen technischen Schwankungen gleiches Eindickniveau, während die mit der unveresterten Dicarbonsäure hergestellte Formulierung 2b eine deutlich negative Beeinträchtigung des Eindickniveaus zeigte.

Das gleiche Bild ergibt sich bei den mit erhöhter MgO-Menge hergestellten Formulierungen 2e-h. Demnach lässt sich auch durch die Erhöhung des MgO-Anteils der negative Einfluss der unveresterten Dicarbonsäure ( siehe Vergleichsformulierung 2f) nicht ausgleichen.

**[0049]** Mit den Formulierungen 2a-d wurden auf einer SMC-Versuchsanlage der Firma Schmidt und Heinzmann SMC-Prepregs hergestellt, indem die Harzmasse zwischen zwei Polyamid-Trägerfolien aufgebracht wurde. (Bandgeschwindigkeit: 5,5 m/min; Rakelspalt: 1,6 mm; Flächengewicht: 4000 g/m<sup>2</sup>; verwendete Glassorte: OC RO7 4800 tex von Owens Coming; Glasgehalt: 97 Gewichtsteile, das entspricht 25 Gewicht% auf die Gesamtformulierung).

**[0050]** Für die weitere Verarbeitung nach erfolgter Eindickung müssen sich die Trägerfolien vor dem Pressvorgang gut von den Harzmatten abziehen lassen und die Prepregs selbst sollen möglichst trocken und klebfrei sein. Als Beurteilungskriterium wurde auch das Aussehen der abgezogenen Folie herangezogen, die möglichst transparent und ohne Harzanhäftungen sein sollte.

Nach einer Lagerzeit von 5 Tagen bei Raumtemperatur wurden die eingedickten SMC-Prepregs zu Stücken von 860g ausgeschnitten, die Trägerfolie wurde abgezogen und deren Aussehen bewertet.

**Bewertung der Handhabbarkeit der Prepregs, vor dem Pressvorgang**

Formulierung	Prepregoberfläche	Folieneaussehen
2a*	trocken, leicht klebrig	stark trübe mit erheblichen Compoundanhäftungen
2b*	stark klebrig	stark trübe mit erheblichen Compoundanhäftungen
2c	trocken, nicht klebrig	transparent, ohne Compoundanhäftungen
2d*	stark klebrig	milchig mit deutlichen Compoundanhäftungen

\*: nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispiele

**[0051]** Bei der erfindungsgemäßen Formulierung 2c war eine besonders leichte und klebfreie Entfernung der Trägerfolie ohne Fädenziehen (cob webbing) möglich.

## Prüfung von Trennwirkung, Farbhomonogenität und Oberflächenqualität nach dem Verpressen

**[0052]** Die von der Trägerfolie befreiten SMC-Stücke wurden mit einer Formauslegung von 40% zu Prüfplatten verpresst. Dabei wurde eine Temperatur von 150 bis 155°C, eine Presszeit von 180s und ein Stempeldruck von 1200kN verwendet.

Anschließend wurden die fertig verpressten Platten visuell hinsichtlich Farbhomonogenität und Oberflächenqualität beurteilt.

Zur Bewertung der Oberflächenqualität wurde die zu prüfende Platte zusammen mit einer Vergleichsplatte leicht schräg zum Fenster gehalten. Es wurde bewertet, wie klar sich Objekte in der Probenoberfläche spiegeln konnten.

Formulierung	Beurteilung der Entformung	Farbhomonogenität	Oberflächenqualität
2a*	In Ordnung	schlecht, starke Marmorierung	schlecht, matt
2b*	In Ordnung	schlecht, starke Marmorierung	geringfügig besser als 2a
2c	In Ordnung	geringe Marmorierung, beste Homogenität	glänzend
2d*	schlecht, Risse in den Platten	Bewertung nicht möglich, da starke Oberflächenstörungen durch Mattierungen / Anhaftungen / Risse	

\*: nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispiele

**[0053]** Die mit den Vergleichsformulierungen 2a und 2b hergestellten Prüfplatten zeigten eine schlechte Farbhomonogenität, die hier deutlich erkennbaren Glasfaserstrukturen führten zu starken Marmorierungseffekten. Darüber hinaus

war die Oberfläche matt.

Die mit der erfindungsgemäßen Formulierung 2c hergestellten Prüfplatten zeigten dagegen einen insgesamt deutlich verbesserten optischen Eindruck, der sich aufgrund einer ruhigeren, glänzenderen Oberfläche und einer besseren Farbhomonogenität mit deutlich weniger Marmorierungseffekten ergab.

**[0054] Prüfung der Überlackierbarkeit**

Die SMC-Platten wurden mit einem handelsüblichen 2-Komponenten-Autoreparaturlack auf Isocyanat-Basis Acryl lackiert.

Gewichts-Verhältnis: Lack : Härter = 2:1

*Lack-Rezeptur:*

Spies Hecker — Permacron Mischlack, Serie 257 AG201 Weiss (=Stammklack)

Spies Hecker — Permacron MS Härter plus 3040 kurz

2 GWT Stammklack : 1 GWT Härter

[0055] Die SMC-Platten wurden mit einer Schichtdicke (trocken) von 45 bis 50 µm lackiert und nach dem Ablüften ca. 24° h bei 80°C gelagert. Anschließend wurden die Platten zur Haftungsprüfung einem Gitterschnitt-Test unterzogen.

(Bewertungsskala von Gt0 bis Gt5: Gt0 = gute Lackhaftung, Gt5 = schlechte Lackhaftung)

### Ergebnisse der Haftungsprüfung

**[0056]**

Formulierung	Gitterschnitt
2a*	Gt5
2b*	Gt4
2c	Gt1
2d*	NICHT GEPRÜFT

\*: nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispiele

[0057] Die mit der erfindungsgemäßen Formulierung 2c hergestellten Prüfplatten zeigten eine im Vergleich zu den Vergleichsformulierungen 2a und 2b wesentlich verbesserte Lackhaftung. Die Platten der Vergleichsformulierung 2d konnten nicht zur Prüfung der Überlackierbarkeit herangezogen werden, da die Oberflächenbeschaffenheit auf Grund der mangelhaften Entformung zu schlecht war.

**Verwendungsbeispiel 3**

[0058] Es wurde die gleiche Testrezeptur wie in Verwendungsbeispiel 2 verwendet, bei der jetzt statt der Elektrograu RAL 7032 Pigmentpaste eine kobaltblaue Pigmentpaste der Fa. Frei Lacke, Emil Frei GmbH & Co, Lackfabrik, Durastik Farbpaste, VP BÜ 1232 verwendet wurde.

Auch hier wurde mit der erfindungsgemäßen Formulierung die mit Abstand beste Oberflächenqualität und Homogenität erreicht.

### Patentansprüche

1. Prozesshilfsmittel für die Verarbeitung von Kunststoffmassen auf der Basis von Carbonsäureestern, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Partialestern bestehen oder diese enthalten, die mindestens 18 C-Atome enthalten, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 300 bis 10000 aufweisen und durch die Umsetzung von gesättigten oder ungesättigten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polycarbonsäuren oder deren Anhydriden mit gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltenden Monoalkoholen und/oder Monoepoxiden herstellbar sind, wobei mindestens 10% und maximal 90% der Carboxylgruppen der Polycarbonsäuren umgesetzt sind und die Polycarbonsäuren oder deren Anhydride 8 bis 100 C-Atome enthalten.
2. Prozesshilfsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonsäuren zwei bis vier Carbonsäuregruppen enthalten.

**EP 1 304 210 A1**

3. Prozesshilfsmittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonsäuren durch Polymerisation von ungesättigten Fettsäuren erhältliche Dimer- oder Trimersäuren mit 30 bis 60 C-Atomen sind.**
- 5 4. Prozesshilfsmittel nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß die Partialester eine Säurezahl von mindestens 10 mg KOH/g aufweisen.**
- 5 5. Verwendung der Prozesshilfsmitteln nach Anspruch 1 bis 4 bei der Verarbeitung von Kunststoffmassen.
- 10 6. Verwendung der Prozesshilfsmittel nach Anspruch 1 bis 4 bei der Verarbeitung von thermoplastischen Kunststoffmassen.
- 15 7. Verwendung nach Anspruch 6 bei der Verarbeitung von Kunststoffmassen, die auf Polyvinylchlorid, Polyvinyliden-chlorid, Polyethylen, Polypropylen, Polyamid, Polycarbonat, Polystyrol, Poly(meth)acrylat, Polyester, Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, Polyacrylnitril, Ppropf- oder Copolymeren aus Vinylchlorid und Vinylacetat oder Mischungen der angegebenen Thermoplasten basieren.
- 20 8. Verwendung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffmassen auf Weich-PVC oder Pa-sten-PVC basieren.**
- 25 9. Verwendung der Prozesshilfsmittel nach Anspruch 1 bis 4 bei der Verarbeitung von duroplastischen Kunststoffmasse.
- 25 10. Verwendung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ungesättigte Polyesterharzsysteme, Polyurethansysteme, härtbare (Meth)Acrylatharzsysteme oder Mischungen davon handelt.**
- 25 11. Verwendung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den ungesättigten Polyesterharzsy-temen um ungesättigte Polyesterharzsystem-Formmassen handelt.**
- 30 12. Verwendung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Formmassen um Sheet Moulding Compounds, Bulk Moulding Compounds, Dough Moulding Compounds oder Thick Moulding Compounds handelt.**
- 35 13. Verwendung nach Anspruch 5 bis 12 bei der Verarbeitung von Kunststoffmassen durch Spritzen, Pressen, Extrudi-eren, Beschichten, Gießen, Kalandrieren, Imprägnieren, Schäumen oder Profilziehen.
- 35 14. Kunststoffmassen enthaltend 0,05 bis 10 Gew.-% der Prozesshilfsmittel nach Anspruch 1 bis 4.
- 40 15. Kunststoffmassen nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Füllstoffe, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Antistatika, Flammenschutzmittel, Verstärkungsstoffe, Pigment- und/oder Farbstoffe, Verarbei-tungshilfsmittel, Gleit- und Trennmittel, Schlagzähmmacher, Antioxidantien, Treibmittel oder optische Aufheller ent-halten.

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 02 02 1519

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kenntzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)		
X	US 5 707 945 A (COOBAN NIGEL ANDREW JOHN ET AL) 13. Januar 1998 (1998-01-13) * Spalte 3, Zeile 10 - Zeile 11; Ansprüche 8-10 *	1-4	B29C67/24 B29C33/60 C08K5/11		
X	US 3 857 865 A (STURWOLD R ET AL) 31. Dezember 1974 (1974-12-31) * Anspruch 1 *	1-4			
A	US 4 192 930 A (BECK HEINZ ET AL) 11. März 1980 (1980-03-11) * Anspruch 1 *	1-15			
A	EP 0 926 173 A (WITCO) 30. Juni 1999 (1999-06-30) * Absatz '0029! *	1-3, 5, 9, 10, 13-15			
A	EP 0 551 818 A (BAYER AG) 21. Juli 1993 (1993-07-21) * Ansprüche 1-8 *	1-5, 9			
A	US 5 688 750 A (COOBAN NIGEL ANDREW JOHN ET AL) 18. November 1997 (1997-11-18) * Spalte 2 *	1-4			
A	US 4 661 163 A (BERKE FRITZ ET AL) 28. April 1987 (1987-04-28) * Spalte 3, Absatz 2 - Absatz 3; Anspruch 1 *	1, 6-8	B29C C08K C10M C01M		
A	US 4 868 224 A (HARASIN STEPHEN J ET AL) 19. September 1989 (1989-09-19) * Anspruch 1 *	1, 9, 10			
A	GB 1 471 313 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 21. April 1977 (1977-04-21) * Ansprüche 1-3 *	1			
		-/-			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
DEN HAAG	10. Januar 2003	Van Nieuwenhuize, O			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze				
Y : von besonderer Bedeutung Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist				
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument				
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : auf anderen Gründen angeführtes Dokument				
P : Zwischenliteratur	R : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 02 02 1519

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betriftl. Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 4 632 770 A (SLANKER STEVEN R) 30. Dezember 1986 (1986-12-30) * Spalte 2 *	1	
A	US 3 875 069 A (KACHEL HELMUT ET AL) 1. April 1975 (1975-04-01) * Anspruch 1 *	5-8	
A	US 5 500 176 A (LESKO MERLE W ET AL) 19. März 1996 (1996-03-19) * Anspruch 1 *	5-9	
A	FR 2 502 162 A (RHONE POULENC SPEC CHIM) 24. September 1982 (1982-09-24) * Beispiel 4 *	7	
A	US 5 670 553 A (MACKEY PAUL WILLIAM) 23. September 1997 (1997-09-23) * Spalte 4, Zeile 23 - Zeile 52 *	9	
A	US 3 736 289 A (MARSHALL C) 29. Mai 1973 (1973-05-29) * Anspruch 1 *	11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	10. Januar 2003	Van Nieuwenhuize, O	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie:	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtchriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	S : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 02 1519

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Date des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10-01-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5707945	A	13-01-1998	AT AU CN CN DE DE WO EP ES JP	175991 T 7780594 A 1130918 A , B 1232077 A , B 69416145 D1 69416145 T2 9507961 A1 0719311 A1 2127414 T3 9502754 T		15-02-1999 03-04-1995 11-09-1996 20-10-1999 04-03-1999 02-06-1999 23-03-1995 03-07-1996 16-04-1999 18-03-1997
US 3857865	A	31-12-1974	US BE CA CH DE ES FR GB JP JP JP NL US	3893931 A 818393 A1 1047478 A1 606257 A5 2436902 A1 428829 A1 2239504 A1 1478373 A 1262671 C 50044376 A 59025835 B 7410279 A 3912642 A		08-07-1975 03-02-1975 30-01-1979 31-10-1978 20-02-1975 16-05-1977 28-02-1975 29-06-1977 25-04-1985 21-04-1975 21-06-1984 04-02-1975 14-10-1975
US 4192930	A	11-03-1980	DE AT AT AU AU BE BR CA CH FR GB IT JP JP JP JP NL SE SE ZA	2727329 A1 364169 B 387278 A 521332 B2 3719978 A 863032 A1 7803822 A 1104289 A1 638542 A5 2394556 A1 1602479 A 1105140 B 1383508 C 54006094 A 61052862 B 7806333 A 432606 B 7806201 A 7803217 A		04-01-1979 25-09-1981 15-02-1981 25-03-1982 20-12-1979 02-10-1978 16-01-1979 30-06-1981 30-09-1983 12-01-1979 11-11-1981 28-10-1985 09-06-1987 17-01-1979 14-11-1986 19-12-1978 09-04-1984 17-12-1978 27-06-1979
EP 0926173	A	30-06-1999	FR	2773103 A1		02-07-1999

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 02 1519

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10-01-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0926173	A			AU 753689 B2 AU 9819698 A BR 9805688 A EP 0926173 A1 JP 11315154 A ZA 9811797 A		24-10-2002 15-07-1999 11-04-2000 30-06-1999 16-11-1999 22-06-1999
EP 0551818	A	21-07-1993		DE 4200907 A1 CA 2087246 A1 DE 59303785 D1 EP 0551818 A1 JF 3221957 B2 JP 6057040 A US 5416167 A		22-07-1993 17-07-1993 24-10-1996 21-07-1993 22-10-2001 01-03-1994 16-05-1995
US 5688750	A	18-11-1997		AT 150072 T AU 676741 B2 AU 6929394 A CA 2163644 A1 DE 69402069 D1 DE 69402069 T2 WO 9428093 A1 EP 0701597 A1 ES 2101538 T3 JP 8510769 T		15-03-1997 20-03-1997 20-12-1994 08-12-1994 17-04-1997 10-07-1997 08-12-1994 20-03-1996 01-07-1997 12-11-1996
US 4661163	A	28-04-1987		DE 3427883 A1 DE 3564276 D1 EP 0172339 A2 ES 8704528 A1 FI 852879 A ,B, JP 61040361 A		30-01-1986 15-09-1988 26-02-1986 16-06-1987 29-01-1986 26-02-1986
US 4868224	A	19-09-1989		CA 1318451 A1 EP 0364846 A2		25-05-1993 25-04-1990
GB 1471313	A	21-04-1977		FR 2231737 A2 BE 815159 A1 DE 2426925 A1 ES 426971 A1 IT 1017646 B NL 7407510 A		27-12-1974 18-11-1974 19-12-1974 01-12-1976 10-08-1977 06-12-1974
US 4632770	A	30-12-1986	KEINE			
US 3875069	A	01-09-1975	DE	2202200 A1		27-08-1979

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 02 1519

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im übengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am.  
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

10-01-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3875069 A		AR	198893 A1	24-07-1974
		FR	2211527 A1	19-07-1974
		GB	1449873 A	15-09-1976
		JP	1183632 C	27-12-1983
		JP	49090331 A	29-08-1974
		JP	56009544 B	02-03-1981
		NL	7316013 A , B,	24-06-1974
		ZA	7309621 A	27-11-1974
US 5500176 A	19-03-1996	CA	2131050 A1	18-03-1995
FR 2502162 A	24-09-1982	FR	2502162 A1	24-09-1982
US 5670553 A	23-09-1997	US	5576409 A	19-11-1996
		US	5993528 A	30-11-1999
		CA	2228302 A1	06-03-1997
		CN	1200748 A , B	02-12-1998
		WO	9708234 A1	06-03-1997
		EP	0846142 A1	10-06-1998
		JP	11512125 T	19-10-1999
US 3736289 A	29-05-1973	BE	784142 A2	30-11-1972
		DE	2227222 A1	14-12-1972
		FR	2140440 A1	19-01-1973
		GB	1337933 A	21-11-1973
		IT	956148 B	10-10-1973
		NL	7207579 A	11-12-1972

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts. Nr.12/82